

## 明 細 書

### リチウムイオン二次電池

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、耐熱性に優れ、内部短絡および電池の異常過熱が高度に抑制されたリチウムイオン二次電池に関する。

#### 背景技術

- [0002] リチウムイオン二次電池などの化学電池では、正極と負極との間を電子的に絶縁し、さらに非水電解液を保持する役目をもつセパレータが介在している。現在、リチウムイオン二次電池では、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂からなる微多孔フィルムがセパレータとして用いられている。微多孔フィルムは、通常、押出成形等の成形方法で得られたシートを延伸加工して製造される。
- [0003] しかし、微多孔フィルムは、概して高温で収縮しやすく、内部短絡の発生時や、釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫いた時に、瞬時に発生する短絡反応熱により、収縮して短絡部を拡大させる可能性がある。このような短絡部の拡大は、さらなる反応熱を発生させ、電池の異常過熱を促進する。さらに、150℃以上の高温下に電池が置かれた場合、微多孔フィルムは、収縮もしくは溶融するため、極板群（特に捲回型の極板群）に歪みが生じ、正負極間が短絡し、電池が異常過熱に陥る可能性がある。
- [0004] なお、製造工程で生じる内部短絡を防止する観点から、集電体と負極活物質塗布層からなる負極と、集電体と正極活物質塗布層からなる正極と、非水電解液を有する非水電解液二次電池において、負極活物質塗布層または正極活物質塗布層の表面に、厚さ0.1〜200  $\mu\text{m}$ の多孔性保護膜を形成することが提案されている。ここで、多孔性保護膜は、樹脂結着剤と固体粒子からなっている（特許文献1）。

特許文献1：特開平7-220759号公報

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明者らの知見によれば、内部短絡は、一方の電極における電極合剤が担持さ

れていない集電部と、他方の電極の電極合剤との接触によって、起こる場合が多い。特に、正極集電部と負極合剤との接触による短絡反応熱は、非常に大きく、このような接触によって電池が破損に至る可能性が、比較的大きい。

- [0006] ところが、特許文献1の技術は、正極活物質塗布層または負極活物質塗布層の表面のみに多孔性保護膜を形成するものである。よって、一方の電極における電極合剤が担持されていない集電部と、他方の電極の電極合剤との接触を回避できるものではない。

#### 課題を解決するための手段

- [0007] 上記を鑑み、本発明では、正極と負極との間に、セパレータに加えて、多孔質絶縁層を介在させたリチウムイオン二次電池において、一方の電極における電極合剤が担持されていない集電部と、他方の電極の電極合剤との接触を回避する観点から、以下のような構造を有するリチウムイオン二次電池を提案する。
- [0008] すなわち、本発明は、第一に、正極集電部および合剤担持部を有する正極芯材と、複合リチウム酸化物を含み、合剤担持部に担持された正極合剤層とを有する正極、負極集電部および合剤担持部を有する負極芯材と、リチウムを吸蔵および放出し得る材料を含み、合剤担持部に担持された負極合剤層とを有する負極、正極と負極との間に介在するセパレータ、正極と負極との間に介在し、無機酸化物フィラーおよび結着剤を含む多孔質電子絶縁層、ならびに非水電解液を具備し、多孔質電子絶縁層は、正極集電部および正極合剤層の表面を含む領域に担持されており、正極と負極とが、セパレータおよび多孔質電子絶縁層を介して捲回されているリチウムイオン二次電池に関する。
- [0009] 本発明は、第二に、正極集電部および合剤担持部を有する正極芯材と、複合リチウム酸化物を含み、合剤担持部に担持された正極合剤層とを有する正極、負極集電部および合剤担持部を有する負極芯材と、リチウムを吸蔵および放出し得る材料を含み、合剤担持部に担持された負極合剤層とを有する負極、正極と負極との間に介在するセパレータ、正極と負極との間に介在し、無機酸化物フィラーおよび結着剤を含む多孔質電子絶縁層、ならびに非水電解液を具備し、多孔質電子絶縁層は、負極集電部および負極合剤層の表面を含む領域に担持されており、正極と負極とが、

セパレータおよび多孔質電子絶縁層を介して捲回されているリチウムイオン二次電池に関する。

[0010] 本発明は、第三に、正極集電部および合剤担持部を有する正極芯材と、複合リチウム酸化物を含み、合剤担持部に担持された正極合剤層とを有する正極、負極集電部および合剤担持部を有する負極芯材と、リチウムを吸蔵および放出し得る材料を含み、合剤担持部に担持された負極合剤層とを有する負極、正極と負極との間に介在するセパレータ、正極と負極との間に介在し、無機酸化物フィラーおよび結着剤を含む多孔質電子絶縁層、ならびに非水電解液を具備し、多孔質電子絶縁層は、正極集電部および正極合剤層の表面を含む領域、ならびに、負極集電部および負極合剤層の表面を含む領域に担持されており、正極と負極とが、セパレータおよび多孔質電子絶縁層を介して捲回されているリチウムイオン二次電池に関する。

[0011] すなわち、本発明のリチウムイオン二次電池においては、正極および負極の少なくとも一方において、多孔質電子絶縁層が、電極合剤層の表面だけでなく、電極芯材の電極合剤が担持されていない集電部にも担持されている。そのため、内部短絡の発生時、釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫いた時、もしくは150℃以上の高温下に電池が置かれた時に、セパレータが熱収縮した場合でも、一方の電極における電極合剤が担持されていない集電部と、他方の電極の電極合剤との接触を回避できる。よって、電池の異常過熱を高度に抑制することができる。

[0012] 本発明のリチウムイオン二次電池において、正極集電部および負極集電部には、それぞれストリップ状の正極リードおよび負極リードの一部が溶接されていることが好ましい。この場合、本発明のリチウムイオン二次電池は、以下のような構成を有することが好ましい。

[0013] 第一に、正極集電部および／または負極集電部は、多孔質電子絶縁層を担持しない露出領域を有し、その露出領域に、リードの一部が溶接されている構成が挙げられる。

[0014] 第二に、多孔質電子絶縁層が、正極リードおよび／または負極リードの一部であって、少なくとも集電部上に配置されているリード部分にも担持されている構成が挙げられる。

[0015] 集電部および電極リードからなるリード部は、集電部よりもさらに厚さが増している。よって、一方の電極のリード部が、他方の電極の電極合剤と接触する可能性は高くなる。上記第二の構成によれば、多孔質電子絶縁層が、リード部にも担持されているため、前記のようなリード部と電極合剤との短絡を避けることができる。よって、電池の異常過熱を、さらに、高度に抑制することができる。

[0016] 多孔質電子絶縁層に含まれる結着剤は、アクリロニトリル単位、アクリレート単位およびメタクリレート単位よりなる群から選択される少なくとも1種を含む樹脂材料を含むことが好ましい。

[0017] 前記のような樹脂材料は、結着力に優れているため、無機酸化物フィラーに対して樹脂材料が少量であっても、強度の大きい多孔質電子絶縁層の形成が可能である。

#### 発明の効果

[0018] 本発明によれば、正極と負極との間に、セパレータに加えて、多孔質絶縁層を介在させたリチウムイオン二次電池において、内部短絡および電池の異常過熱を高度に抑制できる。

また、本発明の構成は、電極の製造時において、多孔質電子絶縁層を担持させる領域を制御することにより、効率的に実現できるため、製造コストを、従来に比べて、大幅に上昇させることがない。

#### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の一実施形態に係る極板の断面模式図である。

[図2]本発明の別の実施形態に係る極板の断面模式図である。

[図3]本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の縦断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0020] 本発明のリチウムイオン二次電池は、正極集電部および合剤担持部を有する正極芯材と、合剤担持部に担持された正極合剤層とを有する正極を具備する。正極集電部には、正極芯材のうちの、正極合剤を担持しない領域が利用される。合剤担持部は、正極芯材の両面にそれぞれ存在する。

[0021] 正極芯材は、通常、帯状の形状を有する。正極芯材の厚さは、特に限定されないが、10〜50  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。正極芯材の材質には、Al等が好ましく用いら

れる。正極芯材の表面は、平坦でもよく、凹凸、孔、スリット等を有してもよい。例えば、ラス板やパンチングメタルを用いてもよい。また、正極芯材が一定の見かけ厚さを有するように、立体加工されていてもよい。

[0022] 正極集電部は、例えば帯状の形状を有する正極芯材においては、一方の長手方向端部に形成される。一方の長手方向端部は、捲回における巻き始め位置または巻き終わり位置に対応する。

[0023] 本発明のリチウムイオン二次電池は、負極集電部および合剤担持部を有する負極芯材と、合剤担持部に担持された負極合剤層とを有する負極を具備する。負極集電部には、負極芯材のうちの、負極合剤を担持しない領域が利用される。合剤担持部は、負極芯材の両面にそれぞれ存在する。

[0024] 負極芯材は、通常、帯状の形状を有する。負極芯材の厚さは、特に限定されないが、10〜50  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。負極芯材の材質には、Cu等が好ましく用いられる。負極芯材の表面は、平坦でもよく、凹凸、孔、スリット等を有してもよい。例えば、ラス板やパンチングメタルを用いてもよい。また、負極芯材が一定の見かけ厚さを有するように、立体加工されていてもよい。

[0025] 負極集電部は、例えば帯状の形状を有する負極芯材においては、一方の長手方向端部に形成される。一方の長手方向端部は、捲回における巻き始め位置または巻き終わり位置に対応する。

[0026] なお、通常、正極集電部が捲回における巻き始め位置に対応するときは、負極集電部が捲回における巻き終わり位置に対応し、正極集電部が捲回における巻き終わり位置に対応するときは、負極集電部が捲回における巻き始め位置に対応する。ただし、このような配置に限定はされない。

[0027] 正極と負極との間には、セパレータと、多孔質電子絶縁層とが、介在している。

セパレータは、通常、樹脂製の微多孔フィルムからなる。微多孔フィルムは、通常、押出成形等の成形方法で得られた樹脂シートを、延伸加工等して製造される。樹脂シートは、樹脂もしくは樹脂組成物から製造される。樹脂組成物には、樹脂以外に、例えばフィラー等が含まれていてもよい。セパレータは、正極と負極との短絡を防ぐために、前記両極間に設置される。セパレータは、非水電解液を適度に通過させるた

めの空隙を有する。

- [0028] セパレータの材質である樹脂には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂が好ましく用いられるが、これらに限定されず、例えばポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、アラミド等も用いられる。これらの樹脂は、セパレータにおいて、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0029] セパレータの厚さは、特に限定されないが、電池の設計容量を維持する観点から、 $10\sim 25\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、多孔質電子絶縁厚との総和が $15\sim 30\ \mu\text{m}$ となることが好ましい。
- [0030] 多孔質電子絶縁層は、無機酸化物フィラーおよび結着剤を含み、非水電解液を適度に通過させるための空隙を有する。多孔質電子絶縁層は、セパレータと類似の作用も有するが、無機酸化物フィラーの粒子同士を、結着剤で結合した構造を有する。よって、多孔質電子絶縁層は、面方向の引張強度がセパレータよりも低い。多孔質電子絶縁層は、高温に曝されても、セパレータのように、熱収縮しない。よって、多孔質電子絶縁層は、内部短絡の発生時や電池が高温に曝された時に、短絡の拡大を防ぎ、異常加熱を防止する作用を有する。
- [0031] 多孔質電子絶縁層に占める無機酸化物フィラーの含有率は、50重量%以上99重量%以下であることが好ましく、90重量%以上99重量%以下であることが更に好ましい。無機酸化物フィラーの含有率が50重量%を下回ると、結着剤が過多となり、フィラー粒子間の隙間で構成される細孔構造の制御が困難になることがある。一方、無機酸化物フィラーの含有率が99重量%を上回ると、結着剤が過少となり、多孔質電子絶縁層の強度や電極表面に対する密着性が低下する場合がある。多孔質電子絶縁層が脱落すると、多孔質電子絶縁層自身の機能が損なわれ、電池特性も損なわれる。
- [0032] 無機酸化物フィラーのメディアン径(D50:平均粒径)は、特に限定されないが、一般に $0.1\sim 5\ \mu\text{m}$ の範囲であり、 $0.2\sim 1.5\ \mu\text{m}$ であることが望ましい。
- [0033] 多孔質電子絶縁層の厚さは、特に限定されないものの、多孔質電子絶縁層による効用を十分に確保し、かつ設計容量を維持する観点から、 $0.5\sim 20\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $2\sim 10\ \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。また、セパレータの厚みと多孔質

電子絶縁層の厚みとの総和が、15〜30  $\mu$ m程度であることが望ましい。

[0034] 多孔質電子絶縁層は、正極集電部および正極合剤層の表面を含む領域(以下、第一領域)、または／および、負極集電部および負極合剤層の表面を含む領域(以下、第二領域)に担持されている。なお、第一領域は、正極集電部の少なくとも一部を含んでいればよく、第二領域は、負極集電部の少なくとも一部を含んでいればよい。

[0035] ただし、正極と負極とは、セパレータおよび多孔質電子絶縁層を介して捲回されて、電極群を構成しているので、電極群において、他方の電極の合剤層と対向する集電部の領域には、多孔質電子絶縁層を担持させることが、電池の安全性を高める観点から好ましい。

[0036] 多孔質電子絶縁層が、仮に、セパレータ上に担持されているとした場合、多孔質電子絶縁層それ自身の耐熱性にかかわらず、内部短絡に伴う発熱によって、セパレータとともに多孔質電子絶縁層も収縮してしまう。また、仮に、無機酸化物フィラーおよび結着剤を含む混合物をシート状に成形するとした場合、シート状を保持させる観点から、その厚みを相当に大きくする必要がある上、多量の結着剤を必要とする。よって、電池の特性および設計容量の観点から実用的でない。一方、上記第一領域および／または第二領域に多孔質電子絶縁層を担持させる場合、そのような問題は起こらない。

[0037] また、多孔質電子絶縁層が、仮に、電極合剤層の表面のみに担持されているとした場合、内部短絡発生時や高温下では、一方の電極における電極合剤が担持されていない集電部と、他方の電極の電極合剤との接触が起こる可能性がある。その場合、大量の短絡反応熱が発生するため、電池が異常過熱に至る可能性がある。一方、上記第一領域および／または第二領域に多孔質電子絶縁層を担持させる場合、内部短絡発生時や高温下で、セパレータが熱収縮した場合でも、一方の電極における集電部と、他方の電極の電極合剤との接触が起こる可能性は低減する。

[0038] 多孔質電子絶縁層が、第一領域のみに担持されている場合、正極芯材の両面における2つの正極合剤層の全表面が、多孔質電子絶縁層で覆われていることが要求される。一方、正極集電部は、その少なくとも一部が、多孔質電子絶縁層で覆われて

いればよい。正極集電部の一部だけが多孔質電子絶縁層で覆われている場合でも、正極集電部のその一部と、負極合剤との接触を回避できるため、ある程度の本発明の効果が得られる。ただし、正極集電部と、負極合剤との接触を、より確実に回避する観点からは、正極集電部の全面が、多孔質電子絶縁層で覆われていることが好ましい。

[0039] 多孔質電子絶縁層が、第二領域のみに担持されている場合、負極芯材の両面における2つの負極合剤層の全表面が、多孔質電子絶縁層で覆われていることが要求される。一方、負極集電部は、その少なくとも一部が、多孔質電子絶縁層で覆われていればよい。負極集電部の一部だけが多孔質電子絶縁層で覆われている場合でも、負極集電部のその一部と、正極合剤との接触を回避できるため、ある程度の本発明の効果が得られる。ただし、負極集電部と、正極合剤との接触を、より確実に回避する観点からは、負極集電部の全面が、多孔質電子絶縁層で覆われていることが好ましい。

[0040] 多孔質電子絶縁層が、第一領域および第二領域の両方に担持されている場合にも、2つの正極合剤層の全表面および2つの負極合剤層の全表面が、多孔質電子絶縁層で覆われていてもよい。ただし、正極合剤層の表面領域において、その対向位置の負極合剤層の表面に多孔質電子絶縁層が担持されている場合には、多孔質電子絶縁層が担持されている必要はない。また、負極合剤層の表面領域において、その対向位置の正極合剤層の表面に多孔質電子絶縁層が担持されている場合には、多孔質電子絶縁層が担持されている必要はない。

[0041] 以下、多孔質電子絶縁層の構成について詳述する。

多孔質電子絶縁層は、無機酸化物フィラーおよび結着剤を含む。無機酸化物フィラーは、耐熱性が高いため、電池が比較的高温に至った場合でも、多孔質電子絶縁層の機械的強度を高く維持することができる。また、結着剤の耐熱性も高いことが望ましい。

[0042] 多孔質電子絶縁層の結着剤には、様々な樹脂材料を用いることができるが、例えば熱分析で観測される熱分解開始温度が、250℃以上である樹脂材料が望ましい。また、樹脂材料は、高温で大きく変形しないことが望ましいため、結晶融点を有さな



い非晶質または非結晶性の樹脂材料であることが望ましい。また、樹脂材料が結晶性である場合には、その結晶融点は250℃以上であることが望ましい。

[0043] いわゆる釘刺し試験においては、試験条件によっては、内部短絡時の発熱温度は、局所的に、数百℃を超える。よって、結晶性で、熱変形温度や結晶融点の低い樹脂材料や、非晶質または非結晶性であっても、熱分解開始温度が低い樹脂材料を含む多孔質電子絶縁層は、軟化や焼失を起こし、変形する可能性がある。

[0044] なお、樹脂材料の熱分解開始温度や、結晶融点もしくは熱変形開始温度は、示差走査熱量測定 (DSC: differential scanning calorimetry) や、熱重量測定-示差熱分析 (TG-DTA: thermogravimetry-differential thermal analysis) により測定することができる。例えば、TG-DTA測定における重量変化の始点は、熱分解開始温度に相当し、DSC測定における変曲点は、熱変形温度や結晶融点に相当する。

[0045] 多孔質電子絶縁層の結着剤は、アクリロニトリル単位、アクリレート単位およびメタクリレート単位よりなる群から選択される少なくとも1種の重合単位を含む樹脂材料を含むことが望ましい。このような樹脂材料は、実質的に1種のみ の重合単位からなる高分子でもよく、2種以上の重合単位のランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等でもよい。

[0046] 正極と負極とを、セパレータと多孔質電子絶縁層を介して捲回する際、多孔質電子絶縁層に応力が印加される。そのため、多孔質電子絶縁層に含まれる結着剤は、柔軟性を有することが好ましい。非結晶性の樹脂材料を結着剤として含む多孔質電子絶縁層は、結晶性の結着剤を含む硬い多孔質電子絶縁層と異なり、極板を捲回する際に、ひび割れなどの損傷を生じにくいと、生産歩留を高く維持できる。

[0047] また、アクリロニトリル単位、アクリレート単位およびメタクリレート単位よりなる群から選択される少なくとも1種の重合単位を含む樹脂材料を、多孔質電子絶縁層に用いることで、耐熱性、結着性、リチウムイオン透過性のバランスが確保され、安全性とハイレート特性とを両立するリチウムイオン二次電池を得ることができる。

[0048] 各種樹脂微粒子もフィラーとして一般的であるが、多孔質電子絶縁層のフィラーには、耐熱性が要求される他、リチウムイオン二次電池内の環境で、電気化学的に安定である必要がある。よって、これら要求を満たす無機酸化物からなるフィラーが好ま

しく用いられる。また、多孔質電子絶縁層は、フィラーと結着剤とを含む塗料を調製し、その塗料を電極の所定の表面に塗工することで形成される。よって、無機酸化物フィラーは、塗料化に適することも要求される。

[0049] 以上の要件を満たすものとして、例えばアルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア等が挙げられる。これらのうちでは、安定性、コスト、取り扱いの容易さ等の観点から、特にアルミナが好ましく、なかでも $\alpha$ -アルミナが好ましい。

[0050] 無機酸化物フィラーは、複数種を混合して用いてもよい。例えば、メディアン径の異なる同一種は無機酸化物フィラーを混合する場合、緻密な多孔質電子絶縁層を得ることができる。また、異なる無機酸化物フィラーを含む複数の多孔質電子絶縁層を、積層してもよい。

[0051] 本発明の一態様においては、正極集電部および負極集電部には、それぞれストリップ状の正極リードおよび負極リードの一部が溶接されている。正極リードは、正極と電池の外部正極端子とを接続する役割を有し、負極リードは、負極と電池の外部負極端子とを接続する役割を有する。正極リードの材質は、Al等であり、負極リードの材質は、Ni、Cu等であることが好ましい。また、各リードの厚さは、50〜200  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0052] 正極集電部が、多孔質電子絶縁層を担持しない露出領域を有する場合には、その露出領域に、正極リードの一部を溶接することができる。また、負極集電部が、多孔質電子絶縁層を担持しない露出領域を有する場合には、その露出領域に、負極リードの一部を溶接することができる。図1に、前記のような構造を有する極板の断面模式図を示す。

[0053] 図1において、帯状の電極芯材2の一方の長手方向端部には、集電部を構成する2つの合剤を担持しない領域7、7'が存在する。電極芯材2の合剤担持部5、5'には、それぞれ電極合剤層1、1'が担持されている。領域7、7'には、それぞれ多孔質電子絶縁層4を担持しない露出領域6、6'を有し、露出領域6'には、ストリップ状の電極リード3の一部が溶接されている。

[0054] 図1に示すように、電極芯材の長手方向において、合剤を担持しない領域7と領域7'の長さには、差を設けることが望ましい。領域7の長さは、領域7'の長さよりも大き

くなっている。

- [0055] なお、図1では、合剤を担持しない領域7、7'のうち、露出領域6、6'を除く全領域に、多孔質電子絶縁層4が担持されているが、必ずしもその全領域に多孔質電子絶縁層4が担持されている必要はない。例えば、領域7、7'の一方には、多孔質電子絶縁層4が担持されていない場合もある。
- [0056] 露出領域6、6'は、多孔質電子絶縁層4の原料を含む塗料を、露出領域6、6'となる領域を避けて間欠塗工したり、または、一旦担持された多孔質電子絶縁層4を剥離したりすることで形成できる。
- [0057] 安全性を更に高める観点からは、図1のように露出領域6、6'を設けず、図2のような構造を有する極板を作製することが好ましい。図2においては、多孔質電子絶縁層4が、集電部上に配置されている電極リード部分にも担持されている(図中、破線で囲まれた領域)。集電部および電極リードからなるリード部は、集電部よりもさらに厚さが増しているが、図2のような構造によれば、厚さの増したリード部が、他方の電極の電極合剤と接触する可能性は著しく低減する。
- [0058] 以下、正極合剤層および負極合剤層の構成について詳述する。
- 正極合剤層は、正極活物質として、複合リチウム酸化物を含む。正極合剤層は、一般に、複合リチウム酸化物からなる正極活物質と、正極結着剤と、導電剤とを含む正極合剤からなる。ただし、正極合剤は、正極活物質、正極結着剤および導電剤の他に、種々の添加剤を含んでもよい。
- [0059] 複合リチウム酸化物としては、コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )、コバルト酸リチウムの変性体、ニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ )、ニッケル酸リチウムの変性体、マンガン酸リチウム( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、マンガン酸リチウムの変性体、これらの酸化物のCo、MnもしくはNiの一部を他の遷移金属元素で置換したものなどが好ましい。各変性体には、アルミニウム、マグネシウムなどの元素を含むものがある。また、コバルト、ニッケルおよびマンガンの少なくとも2種を含むものもある。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのMn系リチウム含有遷移金属酸化物は、特に、地球上に豊富に存在し、低価格である点で有望である。
- [0060] 正極結着剤は、特に限定されず、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、変性アクリロニトリルゴム粒子(日本ゼオン(株)製のBM-500Bなど)、ポリフッ化ビニリデン(PV

DF)などを用いることができる。PTFEやBM-500Bは、正極合剤層の原料ペーストの増粘剤となるカルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリエチレンオキシド(PEO)、変性アクリロニトリルゴム(日本ゼオン(株)製BM-720Hなど)などと組み合わせて用いることが好ましい。PVDFは、単一で、正極結着剤としての機能と、増粘剤としての機能とを有する。

[0061] 導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、各種黒鉛などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0062] 負極合剤層は、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出し得る材料を含む。負極合剤層は、一般に、負極活物質と、負極結着剤とを含む負極合剤からなる。ただし、負極合剤は、負極活物質および負極結着剤の他に、種々の添加剤を含んでもよい。

[0063] ここで、リチウムを吸蔵および放出し得る材料としては、各種天然黒鉛、各種人造黒鉛、石油コークス、炭素繊維、有機高分子焼成物などの炭素材料、酸化物、シリサイドなどのシリコン含有複合材料、各種金属もしくは合金材料を用いることができる。

[0064] 負極結着剤としては、特に限定されず、正極結着剤と同様に、PTFE、変性アクリロニトリルゴム粒子、PVDF、CMC等のセルロース系樹脂などを用いることができるが、ゴム性状高分子が好ましく用いられる。このようなゴム性状高分子としては、負極によるリチウムイオン受入れ性向上の観点から、スチレン単位およびブタジエン単位含むものが好ましく用いられる。例えばスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、SBRの変性体などを用いることができるが、これらに限定されない。

[0065] 以下、非水電解液の構成について詳述する。

非水電解液には、リチウム塩を溶質として溶解する非水溶媒を用いることが好ましい。非水溶媒に溶解する溶質濃度は、一般に0.5〜2mol/Lである。

[0066] リチウム塩としては、6フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )、過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )、ホウフッ化リチウム( $\text{LiBF}_4$ )などを用いることが好ましい。

[0067] 非水溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)などを単独または組み合わせて用いることが好ましい。非水溶媒は、1種

を単独で用いることもできるが、2種以上を組み合わせ用いることが好ましい。

[0068] 正極および／または負極上に、良好な皮膜を形成させ、過充電時の安定性等を確保するために、ビニレンカーボネート(VC)、シクロヘキシルベンゼン(CHB)、VCやCHBの変性体などを用いることもできる。

[0069] 《実施例1》

円筒形18650のリチウムイオン二次電池を、以下の要領で作製した。

(i) 正極の作製

コバルト酸リチウム3kgと、結着剤としての呉羽化学(株)製のPVDF # 1320 (PVD Fを12重量%含むN-メチル-2-ピロリドン(以下、NMP)溶液) 1kgと、アセチレンブラック90gと、適量のNMPとを、双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤ペーストを調製した。

[0070] 正極合剤ペーストを厚さ15  $\mu$  mのアルミニウム箔からなる正極芯材の両面に、所定の集電部を残して塗布し、乾燥させた。その後、正極合剤を担持した正極芯材を圧延し、正極芯材に正極合剤層を担持させた。この際、アルミニウム箔および両面の正極合剤層からなる正極板の厚みを160  $\mu$  mに制御した。

[0071] その後、極板を円筒形電池の直径18mm、高さ65mmサイズの電池ケースに挿入可能な幅と長さに裁断し、帯状の正極を得た。得られた正極の一方の長手方向端部には、図1に示すような合剤を担持しない領域7、7'からなる集電部が設けられていた。領域7および領域7'の長さは、それぞれ50mmおよび30mmであった。

[0072] (ii) 負極の作製

人造黒鉛3kgと、日本ゼオン(株)製のBM-400B(スチレン-ブタジエン共重合体を40重量%含む水性分散液) 75gと、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース(CMC) 30gと、適量の水とを、双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製した。

[0073] 負極合剤ペーストを厚さ10  $\mu$  mの銅箔からなる負極芯材の両面に、所定の集電部を残して塗布し、乾燥させた。その後、負極合剤を担持した負極芯材を圧延し、負極芯材に負極合剤層を担持させた。この際、銅箔および両面の負極合剤層からなる負極板の厚みを180  $\mu$  mに制御した。

[0074] その後、負極板を円筒形電池の直径18mm、高さ65mmサイズの電池ケースに挿入可能な幅と長さに裁断し、帯状の負極を得た。得られた負極の一方の長手方向端部には、図1に示すような合剤を担持しない領域7、7'からなる集電部が設けられていた。領域7および領域7'の長さは、それぞれ13mmおよび80mmであった。

[0075] (iii) 電解液の調製

エチレンカーボネート(EC)と、ジメチルカーボネート(DMC)と、エチルメチルカーボネート(EMC)とを、体積比2:3:3で含む混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1mol/Lの濃度で溶解させ、さらにビニレンカーボネート(VC)を3重量%添加して、非水電解液を調製した。

[0076] (iv) 多孔質電子絶縁層の原料塗料の調製

無機酸化物フィラーとして、メディアン径0.3  $\mu\text{m}$ のアルミナを970gと、結着剤である日本ゼオン(株)製のBM-720H(アクリロニトリル単位を含む高分子を8重量%含むNMP溶液)375gと、適量のNMPとを、双腕式練合機にて攪拌し、多孔質電子絶縁層の原料塗料を調製した。

[0077] (v) 電池の組立

正極35の集電部の長手方向最端部から幅8mmの領域(以下、領域A)内に、アルミニウム製の正極リード35a(幅3.5mm×長さ71mm×厚み150  $\mu\text{m}$ )の一端を溶接した。

[0078] 負極36の集電部の長手方向最端部から幅8mmの領域(以下、領域B)内に、ニッケル製の負極リード36a(幅3mm×長さ66.5mm×厚み100  $\mu\text{m}$ )の一端を溶接した。

[0079] 正極35の両面の正極合剤層の表面および領域Aを除く集電部に、それぞれ多孔質電子絶縁層の原料塗料を塗布し、乾燥させて、厚さ5  $\mu\text{m}$ の多孔質電子絶縁層を形成した。

[0080] 多孔質電子絶縁層(図示せず)を担持した正極35と、負極36とを、両極板より幅広で、厚さ20  $\mu\text{m}$ のポリエチレン樹脂製の微多孔フィルムからなるセパレータ37を介して、捲回して、電極群を構成した。その際、負極の集電部を巻芯側に、正極の集電部を最外周に配置させた。

[0081] 極板群の外表面はセパレータ37で介装した。この電極群の上下に、それぞれ上部絶縁リング38aおよび下部絶縁リング38bを配して、電池缶31の内空間に収容した。次いで、非水電解液5.5gを電池缶31内に注液し、電極群に含浸させた。正極リード35aの他端は、周縁に絶縁パッキン33が配された封口板32の裏面に溶接した。負極リード36aの他端は、電池缶31の内底面に溶接した。最後に電池缶31の開口を、封口板32で塞いだ。こうして図3に示すような円筒形18650のリチウムイオン二次電池（公称容量2000mAh）を完成させた。

[0082] 《比較例1》

正極に多孔質電子絶縁層を担持させなかったこと以外、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

[0083] 《比較例2》

正極に多孔質電子絶縁層を担持させずに、セパレータの両面に、多孔質電子絶縁層の原料塗料を塗布し、乾燥させて、それぞれ厚さ5  $\mu$  mの多孔質電子絶縁層を形成したこと以外、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

[0084] 《比較例3》

正極に多孔質電子絶縁層を担持させずに、負極の両面の負極合剤層の表面のみに、多孔質電子絶縁層の原料塗料を塗布し、乾燥させて、それぞれ厚さ5  $\mu$  mの多孔質電子絶縁層を形成したこと以外、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

[0085] 《実施例2》

正極に多孔質電子絶縁層を担持させずに、負極の両面の負極合剤層の表面および領域Bを除く集電部に、それぞれ多孔質電子絶縁層の原料塗料を塗布し、乾燥させて、厚さ5  $\mu$  mの多孔質電子絶縁層を形成したこと以外、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

[0086] 《実施例3》

領域Bおよび領域Bに配置されている負極リード部分にも、多孔質電子絶縁層の原料塗料を塗布し、乾燥させて、厚さ5  $\mu$  mの多孔質電子絶縁層を形成したこと以外、実施例2と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

## [0087] 《実施例4》

多孔質電子絶縁層の原料塗料の調製において、無機酸化物フィラーとして、メディアン径 $0.3\mu\text{m}$ のアルミナの代わりに、メディアン径 $0.3\mu\text{m}$ のチタニアを用いたこと以外、実施例2と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

## [0088] 《比較例4》

多孔質電子絶縁層の原料塗料の調製において、無機酸化物フィラーの代わりに、メディアン径 $0.3\mu\text{m}$ のポリエチレンビーズを用いたこと以外、実施例2と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

## [0089] 《実施例5》

多孔質電子絶縁層の原料塗料の調製において、結着剤として、BM-720Hの代わりに、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用いたこと以外、実施例2と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

## [0090] 《実施例6》

多孔質電子絶縁層の原料塗料の調製において、結着剤として、BM-720Hの代わりに、日本ゼオン(株)製のBM-500B(アクリロニトリル単位およびアクリレート単位を含む共重合体からなるゴム粒子を8重量%含むNMP溶液)を用いたこと以外、実施例2と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

上記実施例および比較例の構成を表1にまとめて示す。

## [0091] [表1]



|       | 多孔質電子絶縁層             |               |         |             |               |
|-------|----------------------|---------------|---------|-------------|---------------|
|       | 担体                   | フィラー          | 結着剤     |             |               |
|       |                      |               | 種類      | 結晶融点<br>(℃) | 分解開始温度<br>(℃) |
| 実施例 1 | 正極合剤層<br>集電部         | アルミナ          | BM-720H | なし          | 320           |
| 実施例 2 | 負極合剤層<br>集電部         | アルミナ          | BM-720H | なし          | 320           |
| 実施例 3 | 負極合剤層<br>集電部<br>リード部 | アルミナ          | BM-720H | なし          | 320           |
| 実施例 4 | 負極合剤層<br>集電部         | チタニア          | BM-720H | なし          | 320           |
| 実施例 5 | 負極合剤層<br>集電部         | アルミナ          | PVDF    | 174         | 360           |
| 実施例 6 | 負極合剤層<br>集電部         | アルミナ          | BM-500B | なし          | 320           |
| 比較例 1 | なし                   | —             | —       | —           | —             |
| 比較例 2 | セパレータ                | アルミナ          | BM-720H | なし          | 320           |
| 比較例 3 | 負極合剤層                | アルミナ          | BM-720H | なし          | 320           |
| 比較例 4 | 負極合剤層<br>集電部         | ポリエチレン<br>ビーズ | BM-720H | なし          | 320           |

## [0092] [評価]

各実施例および各比較例の電池について、慣らし充放電を行った後、以下の評価を行った。結果を表2に記す。

## [0093] (釘刺し安全性)

以下の要領で、釘刺し試験を行った。

まず、20℃環境下で、各電池に対し、以下の充電を行った。

定電流充電: 1400mA (終止電圧 4.25V)

定電圧充電: 4.25V (終止電流 100mA)

充電後の電池に対して、その側面から、2.7mm径の鉄製丸釘を、20℃環境下で、5mm/秒または180mm/秒の速度で貫通させ、貫通後1秒後および90秒後の短絡点近傍の発熱状態を観測した。

## [0094] (高温安全性)

以下の要領で、高温耐熱試験を行った。

まず、20℃環境下で、各電池に対し、以下の充電を行った。

定電流充電: 1400mA (終止電圧 4.25V)

定電圧充電: 4. 25V (終止電流100mA)

充電後の電池を、5℃/分の昇温速度で150℃まで昇温し、150℃で3時間放置した。このときの電池の最高到達温度を測定した。

[0095] [表2]

|       | 評価           |       |               |       |                          |
|-------|--------------|-------|---------------|-------|--------------------------|
|       | 釘刺し安全性       |       |               |       | 高温安全性<br><br>最高温度<br>(℃) |
|       | 釘刺し速度 5 mm/秒 |       | 釘刺し速度 180mm/秒 |       |                          |
|       | 到達温度 (℃)     |       | 到達温度 (℃)      |       |                          |
|       | 1 秒後         | 90 秒後 | 1 秒後          | 90 秒後 |                          |
| 実施例 1 | 72           | 91    | 70            | 88    | 147                      |
| 実施例 2 | 76           | 89    | 69            | 93    | 145                      |
| 実施例 3 | 71           | 86    | 70            | 88    | 145                      |
| 実施例 4 | 74           | 94    | 72            | 89    | 146                      |
| 実施例 5 | 78           | 115   | 73            | 94    | 155                      |
| 実施例 6 | 68           | 84    | 67            | 86    | 146                      |
| 比較例 1 | 139          | -     | 135           | -     | 167                      |
| 比較例 2 | 81           | 151   | 69            | 93    | 165                      |
| 比較例 3 | 76           | 131   | 74            | 98    | 150                      |
| 比較例 4 | 146          | -     | 142           | -     | 168                      |

[0096] [考察]

(i) 多孔質電子絶縁層の有無

多孔質電子絶縁層が存在しない比較例1では、釘刺し速度の如何に関わらず、1秒後の異常過熱が顕著であった。一方、多孔質電子絶縁層をセパレータに担持させた比較例2では、釘刺し後の過熱速度は遅くなったが、釘刺し速度が遅い場合には過熱が促進され、最終的に異常過熱の抑止には至らなかった。一方、多孔質電子絶縁層を電極合剤層の表面および集電部に担持させた実施例1、2では、大幅に過熱速度が抑制された。

[0097] 釘刺し試験後の電池を分解して内部を調べたところ、全ての電池において、セパレータが広範囲に及んで溶融しているが、実施例1、2においては、多孔質電子絶縁層が、その原形を留めていた。よって、多孔質電子絶縁層が、釘刺時の短絡による発熱時においても破壊されず、一方の電極の集電部と他方の電極の合剤層との短絡を抑制し、発熱を抑制して、短絡箇所の拡大や異常過熱を防げたものと考えられる。

[0098] 比較例2の電池では、セパレータの溶融に伴い、多孔質電子絶縁層も変形してい

た。また、高温耐熱試験においても、短絡による異常発熱が確認できた。多孔質電子絶縁層は、面方向の構造維持が担体によってなされている。よって、如何に多孔質電子絶縁層自身が高い耐熱性を有しても、セパレータが収縮や溶融による形状変化を起こせば、これに追従せざるを得ないと考えられる。

[0099] ここで、釘刺し試験について詳述する。

釘刺しによる発熱の原因については、過去の実験結果から、以下のように説明できる。釘刺しにより、正極と負極とが接触(短絡)すると、ジュール熱が発生する。ジュール熱によって耐熱性の低い材料(セパレータ)が溶融し、強固な短絡部を形成する。その結果、ジュール熱の発生が継続され、正極が熱的に不安定となる温度領域(165℃以上)に昇温される。こうして異常過熱が引き起こされる。

[0100] また、釘刺し速度を減じた場合には、局所的な発熱の促進が観察できる。釘刺し速度を減じて単位時間当りの短絡面積を限定した場合、相当の熱量が限定箇所に集中することになり、正極が熱的に不安定となる温度領域に到達するのが早まるものと考えられる。一方、釘刺し速度を増して、単位時間当りの短絡面積を拡大した場合、熱が大面積に分散されることになり、正極が熱的に不安定となる温度領域に達しにくくなると考えられる。

[0101] 各種用途において、リチウムイオン二次電池の安全性規格は益々厳しくなりつつあり、釘刺し速度(短絡状態)の如何に関わらず、異常過熱を抑止できる技術が強く求められている。実施例1、2は、本発明がこのような高い要求を満たすことのできるものであることを示している。

[0102] (ii) 多孔質電子絶縁層の結着剤について

多孔質電子絶縁層の結着剤としてPVDFを用いた実施例5では、釘刺し速度を速くしたときには、異常過熱を抑制できている。しかし、アクリロニトリル単位やアクリレート単位を含み、結晶融点を有さない非結晶性の樹脂材料を用いた実施例1、2、6に比べると、より急激な温度上昇が見られた。よって、結着剤として用いる樹脂材料は、アクリロニトリル単位、アクリレート単位および／またはメタクリレート単位を含むことが好ましい。

[0103] アクリロニトリル単位、アクリレート単位および／またはメタクリレート単位を含む樹脂

材料は、柔軟性が高いため、捲回形の電極群を構成する電池においては、多孔質電子絶縁層の割れによる不良を低減するという観点からも優れている。

[0104] (iii) フィラーの種類について

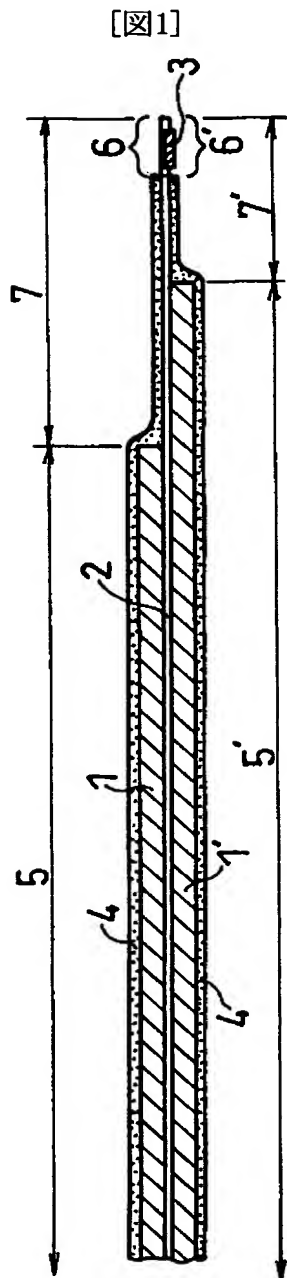
アルミナに代えてチタニアを用いた実施例4では、ほぼアルミナと同様の評価結果が確認できた。一方、ポリエチレンビーズ(PEビーズ)を用いた比較例4では、釘刺し安全性が極めて低い結果となった。PEビーズは、セパレータである微多孔性フィルムと同レベルの耐熱性しか有さないため、短絡を防止する多孔質電子絶縁層の機能を果たすことができないと考えられる。よって、フィラーには無機酸化物を選択することが必須であると考えられる。

産業上の利用可能性

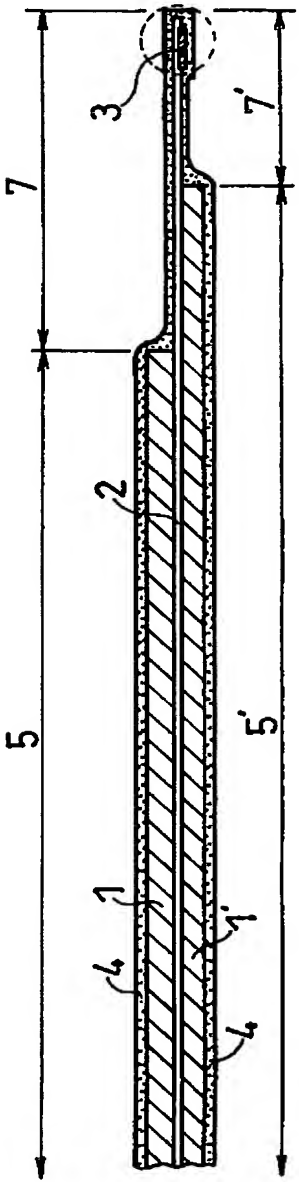
[0105] 本発明は、耐熱性に優れ、内部短絡および電池の異常過熱が高度に抑制されたりチウムイオン二次電池を提供するものであり、高度な安全性が要求されるポータブル機器用電源等として有用である。

## 請求の範囲

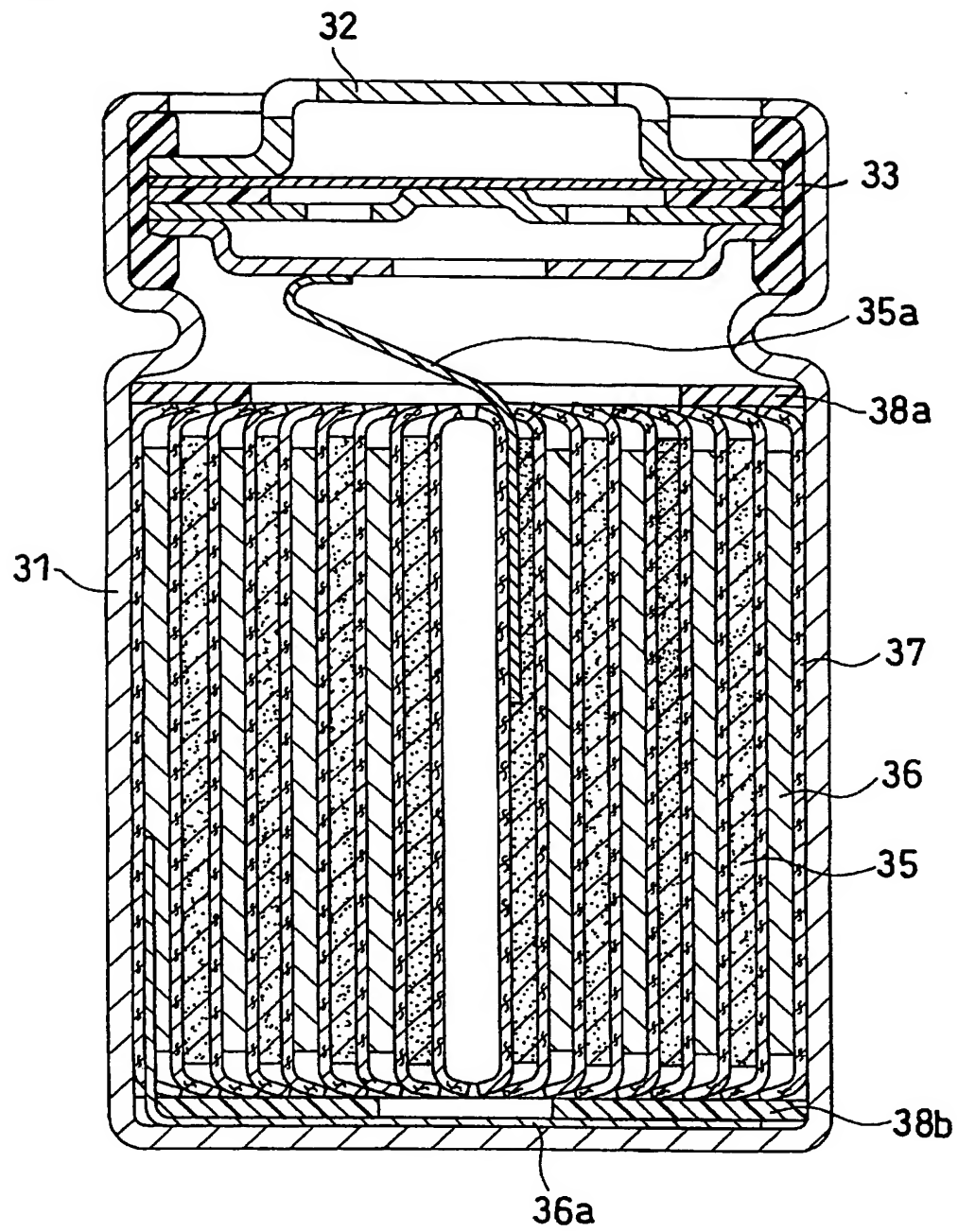
- [1] 正極集電部および合剤担持部を有する正極芯材と、前記合剤担持部に担持された正極合剤層とを有する正極、  
負極集電部および合剤担持部を有する負極芯材と、前記合剤担持部に担持された負極合剤層とを有する負極、  
前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ、  
前記正極と前記負極との間に介在する多孔質電子絶縁層、ならびに  
非水電解液を具備するリチウム二次電池であって、  
前記正極合剤層は、複合リチウム酸化物を含み、  
前記負極合剤層は、リチウムを吸蔵および放出し得る材料を含み、  
前記多孔質電子絶縁層は、無機酸化物フィラーおよび結着剤を含み、  
前記多孔質電子絶縁層は、前記正極集電部および前記正極合剤層の表面を含む領域、または／および、前記負極集電部および前記負極合剤層の表面を含む領域に担持されており、  
前記正極と前記負極とが、前記セパレータおよび前記多孔質電子絶縁層を介して捲回されているリチウムイオン二次電池。
- [2] 前記正極集電部および前記負極集電部には、それぞれストリップ状の正極リードおよび負極リードの一部が溶接されている請求項1記載のリチウムイオン二次電池。
- [3] 前記正極集電部および／または前記負極集電部が、前記多孔質電子絶縁層を担持しない露出領域を有し、前記露出領域に、前記リードの一部が溶接されている請求項2記載のリチウムイオン二次電池。
- [4] 前記多孔質電子絶縁層が、前記正極リードおよび／または前記負極リードの一部であって、少なくとも前記集電部上に配置されている部分にも担持されている請求項1記載のリチウムイオン二次電池。
- [5] 前記多孔質電子絶縁層に含まれる前記結着剤は、結晶融点を有さないか、もしくは250℃以上の結晶融点を有する樹脂材料を含む請求項1記載のリチウムイオン二次電池。



[図2]



[図3]





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/02, H01M4/62, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/02, H01M4/62, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP 2003-142078 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.),<br>16 May, 2003 (16.05.03),<br>Claims 1 to 4; Par. No. [0009]<br>(Family: none) | 1-5                   |
| A         | JP 7-220759 A (Sony Corp.),<br>18 August, 1995 (18.08.95),<br>Claims 1 to 3<br>(Family: none)                                       | 1-5                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date   | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

Date of the actual completion of the international search  
16 March, 2005 (16.03.05)

Date of mailing of the international search report  
05 April, 2005 (05.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/02, H01M4/62, H01M10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/02, H01M4/62, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | JP 2003-142078 A (日本電池株式会社), 2003.05.16,<br>請求項1-4、【0009】 (ファミリーなし) | 1-5              |
| A               | JP 7-220759 A (ソニー株式会社), 1995.08.18,<br>請求項1-3 (ファミリーなし)            | 1-5              |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.03.2005

国際調査報告の発送日

05.04.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 孔一

4 X

3 1 3 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**